

Тема № 5

**ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА
АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА**

Душистые и биологически активные вещества, относящиеся **к ароматическому ряду**, встречаются в природе не менее часто, чем терпеновые соединения, а **по масштабам химического синтеза и применения — это самая большая группа душистых веществ.**

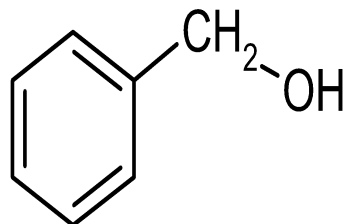
Среди душистых веществ ароматического ряда встречаются представители разнообразных классов органических соединений, в том числе углеводороды, спирты и их эфиры, фенолы, оксосоединения и др.

5.1 Ароматические спирты и их эфиры

К душистым веществам данной группы относятся бензиловый, β -фенилэтиловый, фенилпропиловый (дигидрокоричный) и коричный спирты. Эти спирты и их эфиры распространены в природе и широко используются в составе разнообразных парфюмерных композиций и пищевых эссенций.

Бензиловый спирт, C_7H_8O

Бесцветная жидкость.



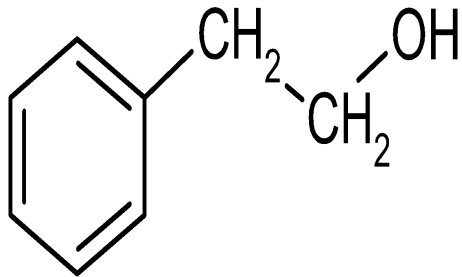
Обладает приятным цветочным, но слабым запахом и выраженными бактерицидными свойствами.

Содержится во многих эфирных маслах, в ароматических смолах и бальзамах преимущественно в виде сложных эфиров.

В масле **нарцисса** найдено 8 – 11 % бензилового спирта и до 25 % бензилацетата, в масле **жасмина** до 34 % бензилацетата, в масле **иланг-иланга** – от 10 до 25 % бензилацетата, в **перуанском бальзаме** 2/3 суммы сложных эфиров приходится на бензилбензоат (одновременно присутствует бензилциннамат). Бензилциннамат находится также в составе **стиракса**.

Бензиловый спирт и его эфиры входят в состав разнообразных **парфюмерных композиций, отдушек** для мыла и косметических средств. Бензиловый спирт используют также как растворитель для лаков и сырье для производства сложных эфиров. В промышленных масштабах **бензиловый спирт и его эфиры получают химическим синтезом. Мировое производство бензилового спирта и его эфиров составляет около 10 000 т/год.**

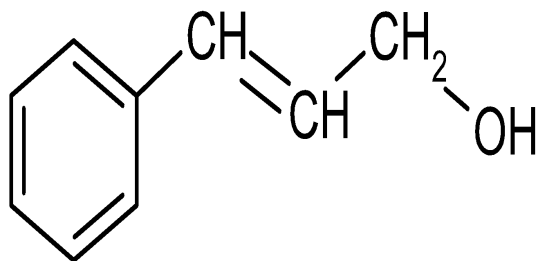
β-Фенилэтиловый спирт (β-ФЭС, 2-фенилэтан-1-ол), $C_8H_{10}O$. Бесцветная жидкость.



Имеет довольно интенсивный запах увядающей розы. Встречается во многих эфирных маслах, преимущественно в свободном виде.

В **розовом эфирном масле** его доля иногда достигает 80 %. Содержится также в **гиацинтовом, гвоздичном, неролиевом и других маслах**. Ацетат β-ФЭС присутствует во многих эфирных маслах и среди душистых веществ фруктов. β-ФЭС входит в состав многих **парфюмерных композиций, косметических отдушек, пищевых эссенций, искусственных эфирных масел**, а также используется для получения сложных эфиров и других душистых веществ. Мировое производство достигает 7 000 т/год.

Коричный спирт (3-фенил-2-пропен-1-ол), $C_9H_{10}O$



Существует в виде двух пространственных *Z*- и *E*- изомеров (*цис*- и *транс*-изомеров). **Коричный спирт обладает слабым бальзамическим запахом, похожим на запах гиацинта.**

Входит в состав душистых веществ азалеи, гиацинта. Ацетат коричневого спирта найден в эфирном масле цейлонской корицы. Применяют в составе парфюмерных композиций, косметических отдушек, пищевых эссенций, а также для получения сложных эфиров (ацетата, бутирата). Используют в качестве пластификатора в производстве пластмасс, а также в синтезах стрептомицина и сосудорасширяющих препаратов.

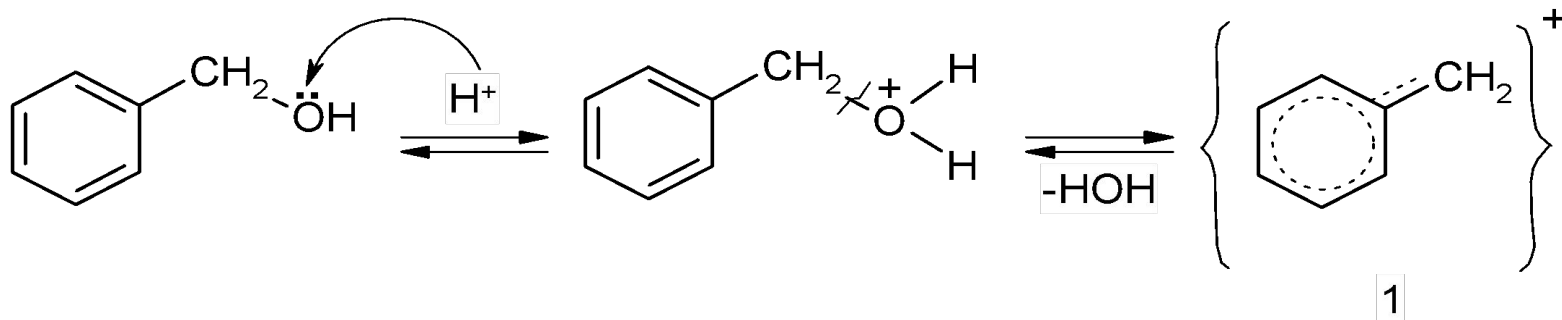
5.1.1 Реакции ароматических спиртов

Ароматические спирты обладают всеми свойствами первичных спиртов. Они окисляются до соответствующих альдегидов, легко образуют сложные эфиры и т. п. В то же время эти спирты имеют ряд особенностей, обусловленных влиянием бензольного кольца на гидроксильную группу.

Реакции бензилового

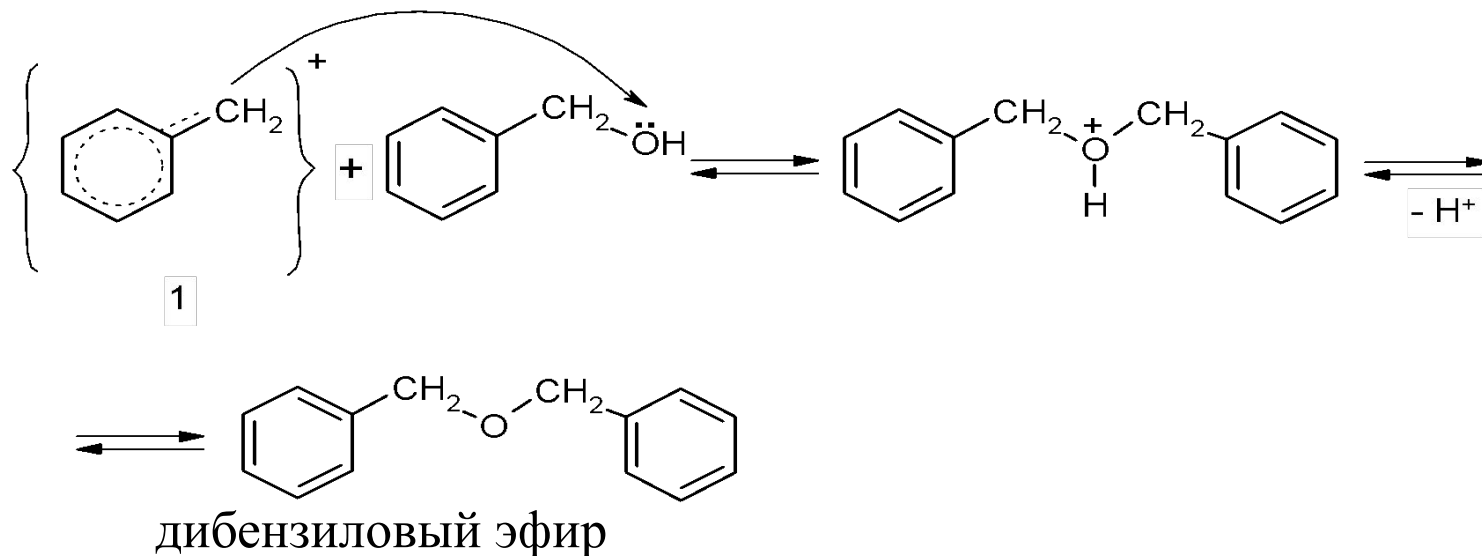
спирта бензольного ядра особенно ярко проявляется при рассмотрении свойств бензилового спирта. Бензиловый спирт, в отличие от других первичных спиртов, легко подвергается дегидратации в присутствии кислот. Как известно, дегидратация спиртов протекает по ионному механизму с образованием в качестве интермедиата карбениевого иона.

Механизм дегидратации бензилового спирта может быть представлен следующим образом. Под действием катализатора отщепляется вода с образованием карбениевого иона 1:

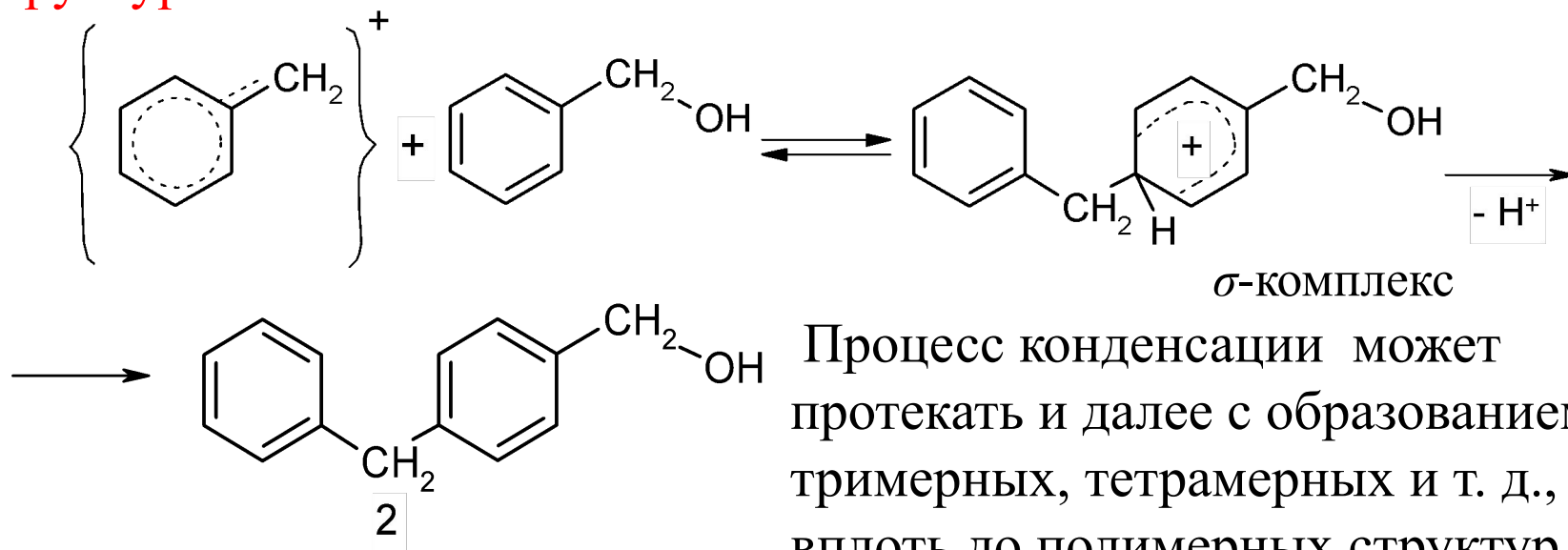


В катионе 1 положительный заряд распределен по всем семи атомам структуры за счет сопряжения p -орбитали метиленовой группы с π -орбиталями бензольного ядра. Подобная делокализация заряда стабилизирует интермедиат 1 и облегчает его образование. Дальнейшие превращения катиона 1, являющегося активным электрофилом, могут идти по двум направлениям.

Во-первых, он может атаковать другую молекулу бензилового спирта по атому кислорода с образованием дибензилового эфира:



Во-вторых, катион 1 может атаковать бензольное ядро по механизму электрофильного замещения S_E с образованием димерной структуры 2:

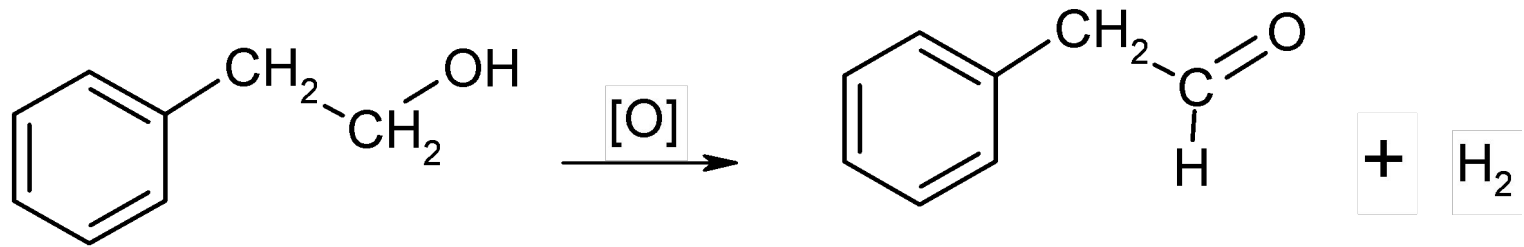


Процесс конденсации может протекать и далее с образованием тримерных, тетрамерных и т. д., вплоть до полимерных структур.

Реакции β-фенилэтилового спирта

β-ФЭС при окислении или дегидрировании образует соответствующий альдегид – фенилацетальдегид – душистое вещество с сильным запахом гиацинта:

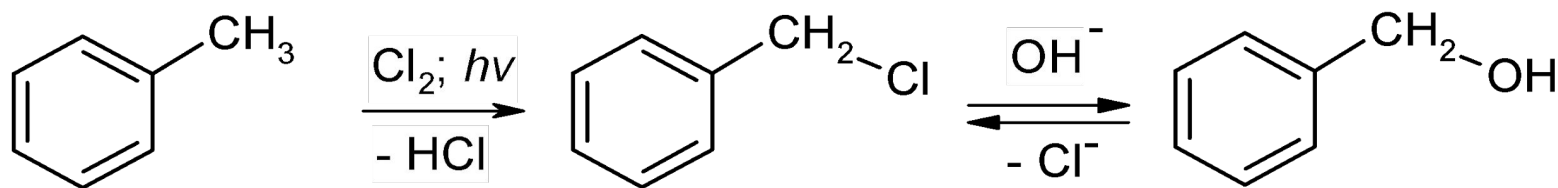
β-ФЭС при окислении или дегидрировании образует соответствующий альдегид – **фенилацетальдегид** - душистое вещество с сильным запахом гиацинта:



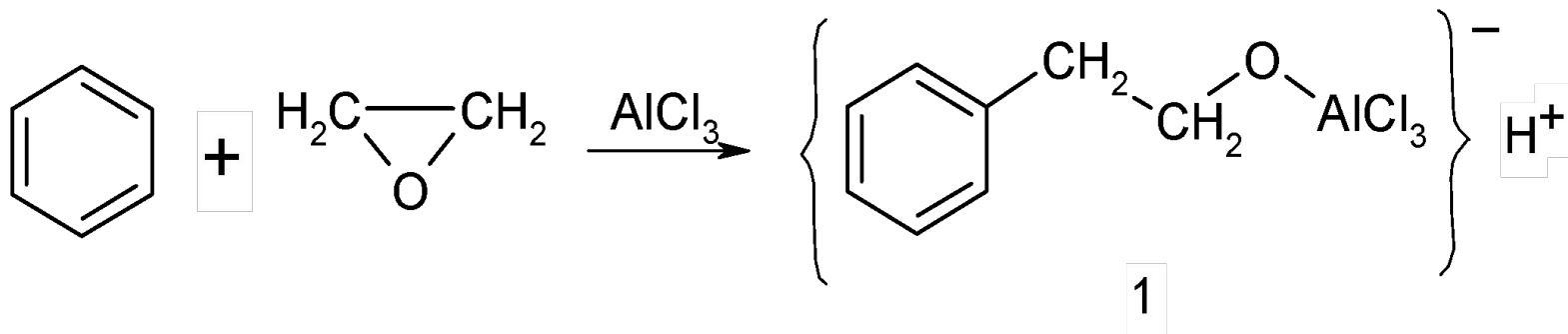
Сложные эфиры β-ФЭС получают реакцией этерификации. Наибольшее значение имеет **β-фенилэтилацетат**, обладающий **фруктовым ароматом с оттенком зелени**.

5.1.2 Методы получения ароматических спиртов

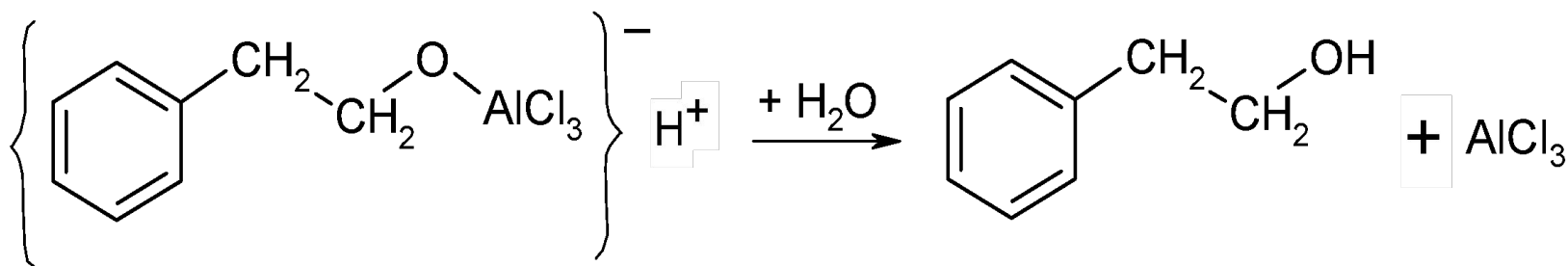
Бензиловый спирт получают хлорированием толуола по механизму радикального замещения при насыщенном атоме углерода (S_R) с последующим омылением бензилхлорида:



β -ФЭС получают конденсацией бензола с этиленоксидом в присутствии $AlCl_3$. Реакция идет по механизму электрофильного замещения (S_E) и на первой ступени приводит к образованию комплексной кислоты 1:

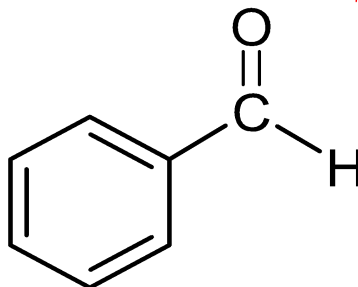


Обработка реакционной массы водой приводит к гидролизу комплекса и образованию β-ФЭС:



5.2 Ароматические альдегиды

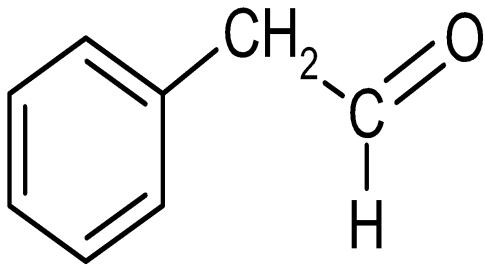
Бензалдегид (бензойный альдегид), C_7H_6O .



Обладает интенсивным запахом **горького миндаля**. Присутствует в составе душистых веществ гиацинта, акации, пачули; в виде глюкозида амигдалина содержится в косточках абрикоса, персика, вишни, горького миндаля.

Бензальдегид применяют в качестве компонента парфюменных композиций, пищевых эссенций и косметических отдушек, а также в химических синтезах ряда душистых веществ, красителей и др.

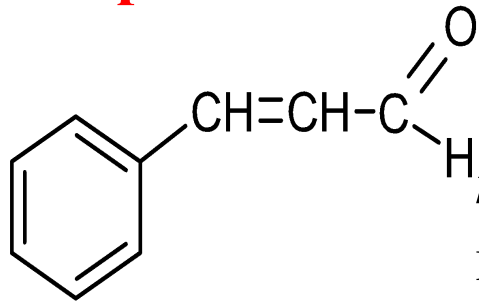
Фенилацетальдегид (ФАА, гиацинтин), C_8H_8O



Бесцветная жидкость с сильным запахом гиацинта.

Найден в масле гиацинта и в некоторых других эфирных маслах как минорный компонент. Используется в парфюмерных композициях и для получения душистых веществ класса ацеталей (диметилацеталя, глицеринацеталя и некоторых других).

Коричный альдегид (3-фенил-2-пропеналь), C_9H_8O

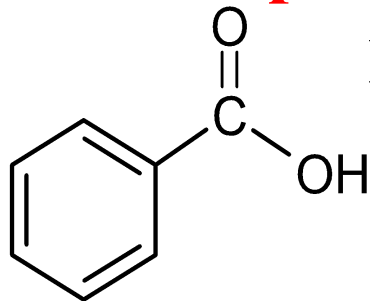


Существует в виде *Z*-,*E*- (*цис*- и *транс*-) пространственных изомеров. В природе встречается только *транс*-изомер. Представляет собой бесцветную или желтоватую жидкость с сильным запахом корицы и жгучим вкусом.

Является главным компонентом цейлонского коричневого и кассиевого (китайского коричневого) эфирных масел, где его массовая доля достигает 90 и 75 % соответственно. Присутствует также в масле гиацинта, пачули, в толуанском бальзаме.

Применяют в парфюмерных композициях, пищевых эссенциях, для получения коричневого спирта и некоторых других душистых веществ, а также в качестве реагента в химических синтезах.

5.3 Ароматические кислоты и их эфиры



Бензойная кислота, $C_7H_6O_2$.

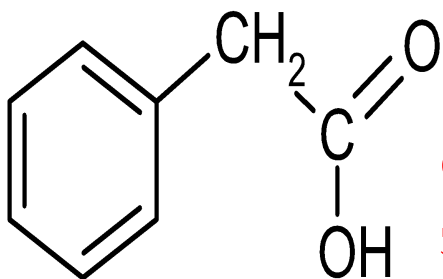
Бесцветные легкие кристаллы.

Запах слабый не парфюмерный.

Бензойная кислота и ее эфиры широко распространены в природе и содержатся: в ароматической бензойной смоле (сиамской), в перуанском бальзаме, в масле иланг-иланга, толуанском бальзаме, масле туберозы, жасмина и др.

Бензойная кислота обладает сильными бактерицидными свойствами и применяется как **антисептик в медицине и консервант в пищевой промышленности**. Является сырьем в **производстве сложных многих эфиров**: метилбензоата, изобутилбензоата (содержатся в кокосах и бананах), изоамилбензоата (содержится в составе душистых веществ вишни), бензилбензоата. Используются как душистые вещества, фиксаторы запаха и растворители.

Фенилуксусная кислота (ФУК), $C_8H_8O_2$.

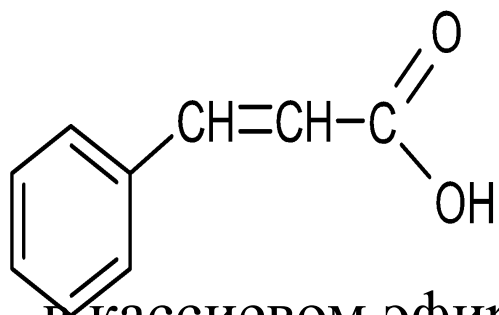


Бесцветные кристаллы. Обладает сильным и стойким запахом, напоминающим запах меда. Метилловый и этиловый эфиры ФУК имеют ярко выраженный медовый аромат.

Присутствует в виде эфиров в розовом, неролиевом, туберозовом маслах; найдена в меде, табаке и других природных продуктах.

ФУК и ее эфиры используют в качестве компонентов парфюмерных композиций, пищевых эссенций; сама кислота является исходным соединением в ряде органических синтезов, а также применяется при получении антибиотиков группы пенициллина.

Коричная кислота, $C_9H_8O_2$ бесцветные кристаллы без запаха.



В свободном виде и в форме эфиров присутствует в ароматических смолах и бальзамах (вместе с бензойной кислотой);

в кассиевом эфирном масле найден **метилциннамат** и другие эфиры коричной кислоты. Метилциннамат содержится также в масле нарцисса.

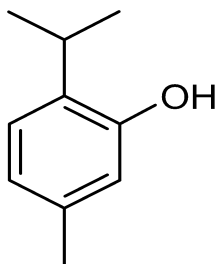
Применяют в качестве **консерванта пищевых продуктов** и как сырье для синтеза сложных эфиров, которые используют в качестве душистых веществ и фиксаторов запаха. Наиболее распространены метиловый, этиловый, изоамиловый, бензиловый, β -фенилэтиловый эфиры.

5.4 Фенолы и их производные

Фенолы, относящиеся к группе душистых веществ, характеризуются наличием в бензольном ядре, кроме гидрокси- или метоксигрупп, алкильных заместителей, альдегидных и других функциональных групп. Обычно душистые вещества фенольного характера классифицируют следующим образом:

- простые фенолы и их производные;
- аллил- и пропенилфенолы и их производные;
- фенолоспирты и их производные;
- фенолоальдегиды и их производные;
- фенолокислоты и их производные;

5.4.1 Простые фенолы и их производные



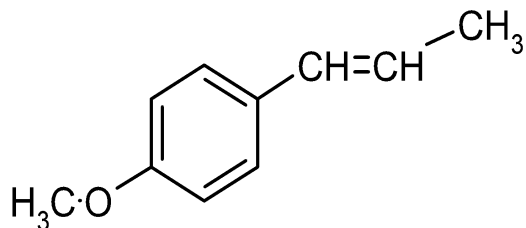
Тимол, $C_{10}H_{14}O$.

Бесцветные кристаллы.

Обладает сильным резким запахом, похожим на запах тимьяна, ипряно-жгучим вкусом.

Является главным компонентом эфирных масел **тимьяна** (до 60 %), **индийского чабреца** (до 65 %), **ажгона** (около 50 %). **Сильный антисептик**. При этом в отличие от фенола, тимол не обладает токсичностью. Применяют в составе парфюмерных композиций, в медицине (как антисептик, противоглистное средство, консервант фармацевтических препаратов), а также в качестве сырья в производстве ментола, ментона, некоторых индикаторов (тимолфталеина, тимолового синего) и других продуктов органического синтеза.

5.4.2 Одноатомные аллил– и пропенилфенолы и их производные



Анетол встречается в природе в виде *Z*- и *E*-изомеров. Преобладает *E*-изомер; *Z*-анетол выступает как минорная нежелательная примесь к *E*-анетолу.

***E*-Анетол** представляет собой бесцветную жидкость с запахом аниса и сладким вкусом. При пониженных температурах кристаллизуется; температура плавления кристаллов 21,5 – 23 °С.

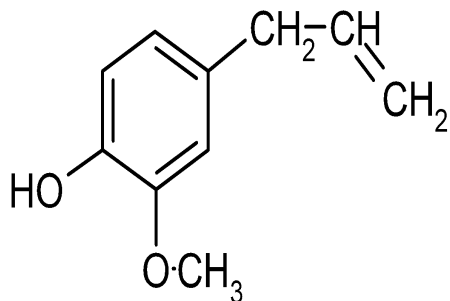
Является главным компонентом **анисового** (до 95 %), **бадьянового** (до 85 %), **фенхелевого** (50 – 80 %) эфирных масел. Применяется в парфюмерных композициях и отдушках для зубных средств, для ароматизации алкогольных напитков, как сырье для получения анисового альдегида и некоторых лекарственных препаратов.

5.4.3 Многоатомные аллил- и пропенилфенолы

В составе многих эфирных масел содержатся аллил- и пропенилфенолы, имеющие две, три и даже четыре фенольные группы, чаще всего представленные в виде метоксипроизводных или ацеталей.

Эвгенол (2-метокси-4-аллилфенол), $C_{10}H_{12}O_2$.

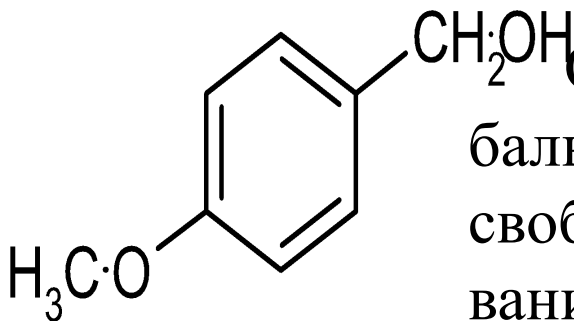
Бесцветная жидкость с запахом гвоздики.



Широко распространен в природе. Является главным компонентом ряда эфирных масел: **эфирного** масла из цветочных почек гвоздичного дерева (80 – 85 %), где присутствует также его ацетат (8 – 12 %); масла из листьев цейлонского коричневого дерева (до 80 % вместе с ацетатом); масла эвгенольного базилика (до 85 %).

5.4.4 Фенолоспирты и их производные

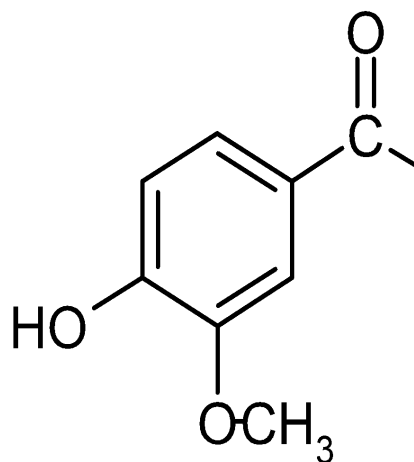
Анисовый спирт $C_8H_{10}O_2$, представляет собой бесцветную жидкость.



Обладает приятным цветочным запахом с бальзамическим оттенком. Содержится в свободном виде в анисовом масле и в стручках ванили; в форме ацетата найден в составе душистых веществ различных ягод.

Анисовый спирт и его ацетат, особенно высоко ценящийся как душистое вещество, используют в качестве компонентов парфюмерных композиций и пищевых эссенций.

Ванилин (4-гидрокси-3-метокси-бензальдегид), $C_8H_8O_3$.

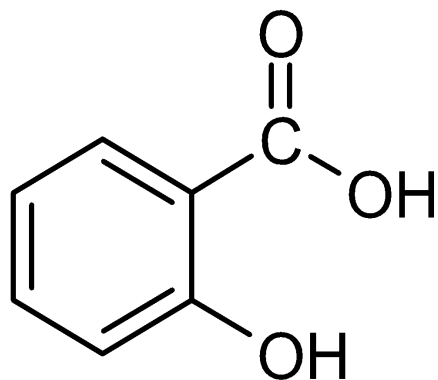


Обладает сильным запахом, подобным запаху природной ванили; пороговая концентрация запаха $1,24 \cdot 10^{-10}$ г/дм³. Содержится в плодах ванили (1,5 – 3,0 %) в свободном состоянии и в виде глюкозида, а также в бензойной смоле (1,5 %), перуанском и толуанском бальзамах.

Находит широкое применение в пищевой промышленности для ароматизации кондитерских изделий, как компонент парфюмерных композиций, косметических отдушек, пищевых эссенций, для синтеза некоторых лекарственных препаратов (например, фтивазида). Мировое производство ванилина составляет 10 – 12 тысяч т/год.

5.4. ФЕНОЛОКИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Салициловая (*орто*-гидроксibenзойная) кислота,
 $C_7H_6O_3$. Бесцветные кристаллы. Запаха не имеет.



Обладает антисептическими и кератолитическими свойствами; находит применение в медицине, для получения душистых веществ класса сложных эфиров, а также красителей, лекарственных препаратов, реактивов.